

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-302839

(43) 公開日 平成10年(1998)11月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
2/16

H 0 1 M 10/40  
2/16

Z  
P

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-109419

(22) 出願日 平成9年(1997)4月25日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地

(72) 発明者 村井 哲也

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

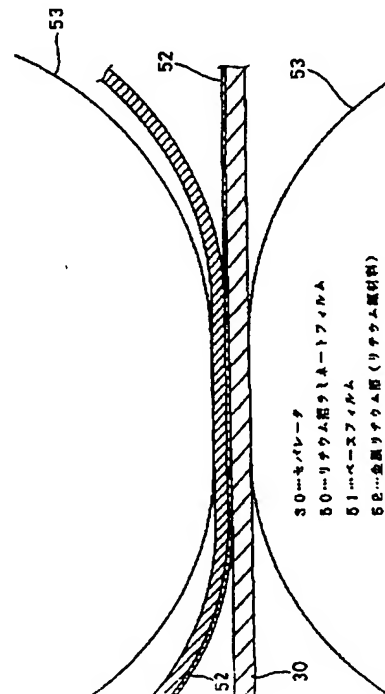
(74) 代理人 弁理士 後呂 和男 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池及びそのセパレータ並びにこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極体全体にリチウムイオンをできるだけ均一に拡散させることができて大容量化を可能にする。

【解決手段】 ベースフィルム51に金属リチウム箔52を保持させたリチウム箔ラミネートフィルム50をセパレータ30に重ね、一對の転写ロール53間に通して加圧する。加圧後、ベースフィルム51を剥がせば、表面に極薄の金属リチウム箔52が転写されたセパレータ30が製造される。これを正極板10と負極板20の間にベースフィルム52側が負極板20と向かい合うようにして挟み、巻回して電極体を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなる非水電解質二次電池であって、前記セパレータにはリチウム源材料が重ねられていることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなる非水電解質二次電池の製造方法であって、ベースフィルムにリチウム箔を重ねてなるリチウム箔ラミネートフィルムを前記セパレータに重ねて加圧した後に前記ベースフィルムを剥離することにより前記リチウム箔を前記セパレータ表面に転写し、そのセパレータを挟んで前記電極板を積層することを特徴とする非水電解質二次電池の製造方法。

【請求項3】 正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなる非水電解質二次電池のセパレータの製造方法であって、ベースフィルムにリチウム箔を重ねてなるリチウム箔ラミネートフィルムを重ねて加圧した後に前記ベースフィルムを剥離することにより前記リチウム箔を表面に転写することを特徴とする非水電解質二次電池用セパレータの製造方法。

【請求項4】 前記リチウム箔ラミネートフィルムは、2枚のベースフィルムの間にリチウム箔を挟んでこれらを圧延ローラ間に通して圧力を作用させることにより前記リチウム箔を薄く圧延して製造されていることを特徴とする請求項3の非水電解質二次電池用セパレータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質二次電池及びそのセパレータ並びにこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 例えば正極と負極との間で一方が放出したリチウムイオンを他方に吸蔵させるという可逆反応によって充放電を行う非水電解質二次電池としては、次のように製造された構造が公知である。例えば金属アルミニウム箔に遷移金属のリチウム含有酸化物を含んだ電極合剤を塗布して正極用の電極板を製造し、銅箔に層状構造の炭素材を含んだ電極合剤を塗布して負極用の電極板を製造する。そして、これらの正負の両電極板をセパレータを挟んで巻回することで渦巻き状の多層構造となった電極体を製造し、これを非水電解質と共に電池缶に収容するのである。

【0003】 この種の二次電池では、可逆反応に寄与するリチウムイオンとは別に、各電極に不可逆的に取り込まれるリチウムイオンがあり、これを初期充電に先立ち予め供給しておくことが容量増大のために望ましい。

【0004】 予めリチウムイオンを電極体に供給しておく技術として例えば特開平7-94211号公報に記載されたものがある。これは、負極板のうち最外周部分の電極合剤が塗布されていない銅箔上に、金属リチウム箔

を圧着加工するものである。

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記製造方法では、金属リチウムは電極体の最外周の一部にのみ存在することになるから、電極体全体にリチウムイオンを均一に供給することができず、イオン濃度の不均一を招くため容量増大に限界がある。なお、上記製造方法においてリチウムイオンを全体に行き渡らせるべく金属リチウム箔を厚くして多量の金属リチウムを存在させることも考えられるが、これでは電極体の外周側のリチウムイオン濃度が過剰となるため、電池反応時に金属リチウムが析出して逆に容量低下等の問題を招くことになる。

【0005】 そこで、本発明の目的は、電極体全体にリチウムをできるだけ均一に拡散させることができて大容量化を可能にする非水電解質二次電池及びそのセパレータ並びにこれらの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明に係る非水電解質二次電池は、正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなるものであって、セパレータにはリチウム源材料が重ねられているところに特徴を有する。

【0007】 請求項2の発明に係る非水電解質二次電池の製造方法は、正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなる非水電解質二次電池製造方法であって、ベースフィルムにリチウム箔を重ねてなるリチウム箔ラミネートフィルムをセパレータに重ねて加圧した後にベースフィルムを剥離することによりリチウム箔をセパレータ表面に転写し、そのセパレータを挟んで電極板を積層するところに特徴を有する。

【0008】 請求項3の発明に係るセパレータの製造方法は、正極用及び負極用の各電極板をセパレータを介して積層してなる非水電解質二次電池のセパレータの製造方法であって、ベースフィルムにリチウム箔を重ねてなるリチウム箔ラミネートフィルムを重ねて加圧した後にベースフィルムを剥離することによりリチウム箔を表面に転写するところに特徴を有する。

【0009】 請求項4の発明に係る非水電解質二次電池用セパレータの製造方法は、請求項3において、リチウム箔ラミネートフィルムは、2枚のベースフィルムの間にリチウム箔を挟んでこれらを圧延ローラ間に通して圧力を作用させることによりリチウム箔を薄く圧延して製造されているところに特徴を有する。

【0010】

【発明の作用及び効果】 請求項1の発明では、セパレータにリチウム源材料が重ねられているから、リチウムが電極板に塗布されている電極合剤に均一に拡散して適切な量のリチウムを供給でき、もって二次電池としての容量増大が可能になる。

【0011】 ところで、セパレータの広い範囲にリチウム箔を重ねる場合、リチウムが過剰に供給されないよう

にするには、リチウム箔を相当に薄くしなくてはならないことがある。すると、リチウム箔の引っ張り強度が大きく低下するから僅かな張力で破れてしまうようになり、リチウム箔の積層作業が非常に困難になる。この点、請求項2及び請求項3の製造方法では、リチウム箔をベースフィルムに積層したリチウム箔ラミネートフィルムを使用してリチウム箔をセバレータに転写するようにしているから、リチウム箔の積層作業時に作用する張力等をベースフィルムで受けることができる。この結果、リチウム箔を必要に応じて薄くして必要最小限のリチウムが供給されたセバレータ及び非水電解質二次電池を製造することができる。なお、上記リチウム箔の厚みは、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以下であると不可逆分のリチウムイオンの補充に不足気味となり、逆に、 $50\mu\text{m}$ 以上となるとプリチャージ時に電極間に隙間ができたり、金属リチウムが析出したりして、充放電特性が低下し易いためである。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。図1は完成形態の非水電解質二次電池を破断して示してある。これは、周知のように、正極板10と負極板20とを例えばポリエチレン不織布からなるセバレータ30を介して巻回することで渦巻き状に積層された電極体40が構成され、この電極体40が電池缶41内に収容されている。電池缶41は円筒容器状の負極ケース42の開放口を正極キャップ43によって閉じて構成され、図示はしないが内部に例えばエチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)及びジメチルカーボネート(DMC)を2:1:2の割合に混合した混合液に $1\text{mol/l}$ の六弗化リン酸リチウムを添加した非水電解液が充填されている。正極板10からは正極リード11が導出されて正極キャップ43に電氣的に接続され、負極板20からは負極リード21が導出されて負極ケース42に接続されている。

【0013】前記正極板10は、図2に示すように、例えば厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる集電体12の両面に正極合剤13を保持させてなる。これは例えば遷移金属のリチウム含有酸化物であるリチウムコバルト酸化物( $\text{LiCoO}_2$ )に結着剤としてのポリフ化ビニリデンと導電材としてのアセチレンブラックとを添加してペースト状となるように混練し、それを集電体12の両面に塗布して乾燥及び圧延して所定幅に切断したテープ状をなす。なお、前記正極リード11は正極板10の巻始め端に位置して正極合剤13が塗布されていない集電体12に接続されている。

【0014】一方、前記負極板20は、図3に示すように、例えば厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔からなる集電体22の両

ト粉末を結着剤と共に混練したペーストを集電体22の両面に塗布し、これを乾燥及び圧延して所定幅に切断したテープ状をなす。なお、前記負極リード21は負極板20巻終わり端に位置して負極合剤23が塗布されていない集電体22に接続されている。

【0015】そしてセバレータ30は例えばポリエチレン製の不織布製であり、電極体40として製造された段階では、その片面にリチウム箔52が積層されている。このセバレータ30は、リチウム箔ラミネートフィルム50を利用して製造される。すなわち、上記リチウム箔ラミネートフィルム50は、図4に示すようにベースフィルム51に例えば $0.1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ 程度の厚さの金属リチウム箔52を積層したものである。このベースフィルム51としては、金属リチウム箔52が容易に剥がれる程度の離型性及び耐張力を有する材料が好ましく、この実施形態ではトリメチルベンテン1のフィルム(例えば住友ベークライト株式会社製離型フィルムCELE-911A)を使用している。

【0016】また、上記リチウム箔ラミネートフィルム50を製造するには、2枚のベースフィルム51に取り扱い可能な強度を有する厚さの金属リチウム箔を挟み、これを圧延ロール間に通すことで金属リチウム箔を所望の厚さに圧延し、その後、一方のベースフィルム51を剥離したものである。金属リチウムは柔らかい金属であるから、容易に圧延可能である。

【0017】そして、図5に示すように、上記リチウム箔ラミネートフィルム50を上述したセバレータ30に重ね、これを一對の転写ロール53間に通して加圧し、ロール53の出口側でベースフィルム51を剥がして巻き取る。すると、セバレータ30の表面が多孔状をなすため、その表面に金属リチウム箔52が食い込むようになって圧接され、金属リチウム箔52がセバレータ30側に転写されるのである。これにより、極薄の金属リチウム箔52を表面に積層させたセバレータ30が製造される。

【0018】この後、正極板10と負極板20の間に前述のセバレータ30をリチウム箔52側が負極板20と向かい合うようにして挟み、ロール状に巻き込んで電極体40を製造し、これを電池缶41内に電解液と共に封入して電池が完成する。

【0019】この製造方法によれば、セバレータ30のほぼ全域に金属リチウム箔52が積層されているから、初期充電時にリチウムイオンが負極板20の電極合剤23中に均一に拡散して十分な量の不可逆分のリチウムイオンをグラファイト中に吸蔵させることができる。もちろん、金属リチウム箔52は過剰にならないように十分に薄くしてあるから、充放電を繰り返すことにより過剰なリチウムが析出して不活性化することにより容量低下を来したり、正負電極間を短絡させたりする危険性を低減する。

相当に薄くしてあっても、これはベースフィルム51に保持された状態にあるから、金属リチウム箔52をセパレータ30に積層する際に作用する張力等をベースフィルム51で受けることができる。このことは、金属リチウム箔52を薄くして必要最小限のプリチャージ用のリチウムを積層することができることを意味する。

【0020】＜他の実施形態＞本発明は上記記述及び図面によって説明した実施の形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施の形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0021】(1) 上記実施形態ではリチウム箔として金属リチウム箔を使用した場合を示したが、これはリチウム合金の箔であってもよく、また、他のリチウム化合物であってもよく、要は、リチウムを供給できるリチウム源材料であればよい。もちろん、リチウム源材料を連続的に積層するに限らず、必要に応じてリチウム箔がセパレータ表面に間欠的に積層されるようにしてもよい。

【0022】(2) 上記実施形態では、正極板10と負極板20の間に前述のセパレータ30をリチウム箔52側が負極板20と向かい合うようにして挟み、ロール状に巻き込んで電極体40を製造したが、これに限らず、リチウム箔52側が正極板10と向かい合うようにして挟んでもよく、また正極板10と負極板20に交互に接するように挟んでもよい。

【0023】(3) 上記実施形態では、電極体は正極板10及び負極板20をセパレータ30を挟んで巻回する3枚構造としたが、例えば樹脂フィルムの両側に集電体層と正極及び負極の電極合剤層とをそれぞれ形成した1枚の電極板をセパレータとともに巻回する2枚構造の電極体に適用してもよく、また、さらにセパレータ層を予め一体化した1枚の電極板を巻回する構造の電極体に適

用してもよい。

【0024】(4) 上記実施形態では、正極と負極との間でリチウムイオンが放出・吸蔵されるタイプの二次電池に適用したが、これに限らず、金属リチウムのイオン化及び析出の可逆反応を利用した二次電池に適用することもできる。この場合には、集電体に電極合剤層を形成せず、リチウム箔を直接集電体に接するようにすればよい。また、円筒型の電池に限らず、角形或いはボタン型の非水電解質二次電池に広く適用することができることは言うまでもない。

【0025】(5) 上記実施形態では、ベースフィルムとしてトリメチルペンテン1 (TRX) のフィルムを利用したが、これに限らず、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンタレフタレート、ポリイミド、ポリ塩化ビニル或いはワックス系の離型紙等を広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施形態を示す非水電解質二次電池の分解斜視図

【図2】 正極板の拡大断面図

【図3】 負極板の拡大断面図

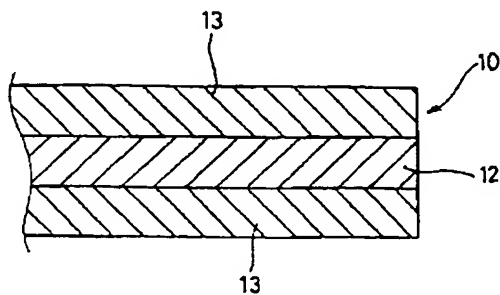
【図4】 リチウム箔ラミネートフィルムの拡大断面図

【図5】 リチウム箔の転写行程を示す断面図

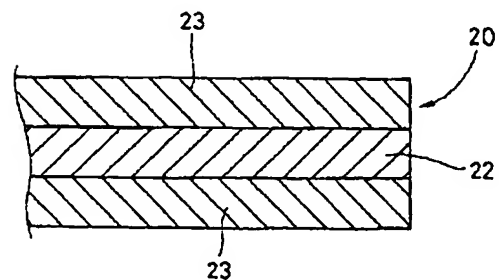
【符号の説明】

- 10…正極板
- 20…負極板
- 30…セパレータ
- 40…電極体
- 50…リチウム箔ラミネートフィルム
- 51…ベースフィルム
- 52…金属リチウム箔 (リチウム源材料)

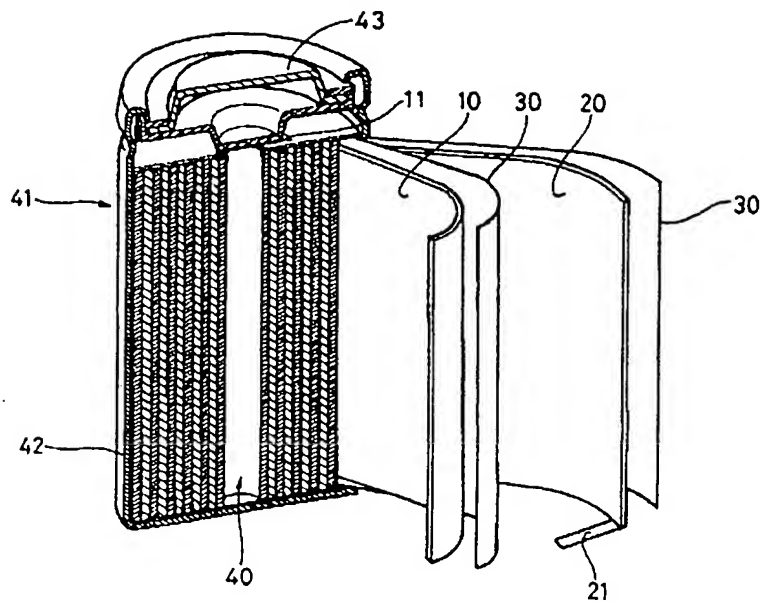
【図2】



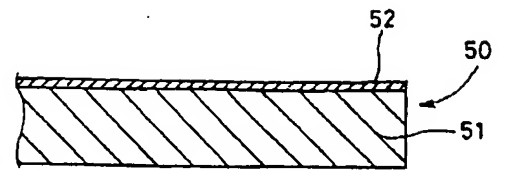
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

